

SÉRIE A, N° 3817

N° D'ORDRE :

4668

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-JACQUES BASSELIER

1^{re} THÈSE. — TÉTRAPHÉNYLPENTÈNEDIONES ET SELS DE PYRYLIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **7 FEV 1962** devant la Commission d'examen.

MM. H. NORMANT..... *Président.*

A. WILLEMART.... }
Y. LE CORRE..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1962

SÉRIE A, N° 3817

N° D'ORDRE :

4668

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-JACQUES BASSELIER

1^{re} THÈSE. — TÉTRAPHÉNYLPENTÈNEDIONES ET SELS DE PYRYLIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. H. NORMANT..... *Président.*

A. WILLEMART.... } *Examineurs.*

Y. LE CORRE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	QUELET	T	Chimie organique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	JUNG	T	Pétrographie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
TEISSIER	T	Zoologie.	AMIEL	T	Chimie des Solides.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	J.-P. MATHIEU	T	Recherches physiques.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	MAX	T	Zoologie (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	CHOCQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biol. végétale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	JOST	T	Physiologie comparée.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FOUET	T	Calcul des probabilités.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
P. DRACH	T	Zoologie.	MALAYARD	T	Aviation (Techn. Aéronautique).
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	RIELOT	T	Calcul différentiel.
EPHROSSI	T	Génétique.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).	BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).	RUAT	T	Botanique (E.N.S.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ARNULF	T	Optique appliquée.	ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
MAX MORAND	T	Enseignement de physique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	CHADEFAUD	T	Botanique.
DANJON	T	Astronomie.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
PETIT	T	Biologie maritime.	LÉLONG	T	Mathématiques générales.
QUÉNEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DEVILLERS	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	EHRESMANN	T	Anatomie et Histologie comparées.
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	FRANÇON	T	Topologie algébrique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	GLANGEAUD	T	Physique (S.P.C.N.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	GODEMENT	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
THELLIER	T	Physique du Globe.	PISOT	T	Mathémat. (M.P.C.).
I'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	E. ROCH	T	Calcul des Probabilités.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	SCHATZMANN	T	Géologie.
PONCIN	T	Mécanique générale.	TERMIER	T	Astrophysique.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.		T	Paléontologie stratigraphique.



PROFESSEURS (suite)

ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	LENDEVA	Biologie animale
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).		(S.P.C.N.) (Orsay).
RIZET	T	Génétique (Orsay).	MAGAT	Physico-chim. des rayonnements.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	MONOD	T Biochimie cellulaire.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	BERNOIT	T Physiologie animale (Orsay).
SOUGHAY	T	Chimie (P.C.B.).	DE POSSEL	T Analyse numérique.
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale.	CHARLOT	T Chimie analytique.
BRUSSET		Chimie minérale.	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).	LEMÉE	T Physiologie (B.M.P.V.) (Orsay).
M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.	GUÉRIN	T Chimie (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	M. CHATELET	Chimie (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.).	JEAN	Physique (Orsay).
BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MATTLER	T Physique (Orsay).
LEDERER	T	Chimie biologique.	LOUIS MICHEL	Physique théorique (Orsay).
M ^{me} DURREIL	T	Mathématiques (Agrég.).	RUMPF	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	BERGERARD	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	BERTEIN	Electronique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	BOUSSIÈRES	Chimie des radioéléments (Orsay).
J. E. DUROIS	T	Chimie (M.P.C.).	M ^{me} COUTURE	Thermodynamique et Mécanique physique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).	ELLENBERGER	Géologie appliquée.
André MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).	FRANC	Biologie animale (P.C.B.).
OLMER	T	Energétique générale.	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay).
ROUAULT	T	Physique.	STOLKOWSKI	Biologie animale (P.C.B.).
GAUTRIER	T	Mécanique appliquée.	ACHER	Chimie biologique (Orsay).
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.	BAUDON	Biologie.
BROSSEL	T	Physique atomique.	BEAUMONT	Biologie animale.
BUSER		Biol. animale (P.C.B.).	BLAMONT	Géophysique ionosphère.
CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).	BOURREAU	Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
CASTAING	T	Physique (Orsay).	D. CURIE	Physique (M.G.P.).
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.	DURAND-DEIGA	Géologie.
MOYSE	T	Physiol. vég. (Orsay).	FRÉON	Chimie organique (Orsay).
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).	HELLER	Physiologie végétale.
POSSOMPES	T	Biol. animale (P.C.B.).	TONTAT	Calcul des probabilités.
PULLMAN		Chimie théorique.	CAULLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	MAGNAN	T Physique (P.C.B.).
TONNELAT		Biologie - physico-chimique.	DAUDEL	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
VILLE	T	Econométrie.	M ^{me} FOURCROY	Biologie végétale (S.P.C.N.).
WILLEMART		Chimie (P. C. B.).	BARRAUD	Physiologie cellulaire.
DODÉ	T	Chimie (Orsay).	NOÏROT	Evolution des êtres organisés.
FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).	M ^{me} FOURÈS-BRUHAT	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
GUINCHOT	T	Biologie végétale (Orsay).	M ^{lle} VEIL	Physiologie générale.
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	LWOFF	T Microbiologie.
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).	SIESTRUCK	T Mécanique physique et expérimentale.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et Théorie des groupes.	LACOMBE	T Métallurgie (Orsay).
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).	BROCHARD	T Physique (P.C.B.) (Orsay).
CRAPPELLE	T	Physique (Orsay).	CABANNES	T Mécanique générale.
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).	LESIEUR	T Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.		
G. LUCAS	T	Géologie.		
ALLARD	T	Chimie physique.		
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).		
BRICARD	T	Météorologie.		
M ^{me} ALBE-FESSARD		Psycho-physiologie.		
FRIEDEL		Physique des solides (Orsay).		
M. JULIA		Chimie organ. structurale.		

Secrétaire Général R. POUILLAIN

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR CHARLES DUFRAISSE

Membre de l'Institut

En témoignage de ma profonde et respectueuse gratitude

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, sous la haute direction de M. le Professeur Charles Dufraisse, Membre de l'Institut.

Je profite de l'occasion qui m'est offerte pour dire toute l'admiration que j'ai pour ce Maître éminent. C'est grâce à l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné, à son appui matériel et moral que je dois aujourd'hui de présenter ce travail. Qu'il veuille trouver ici l'hommage de mon affection et de mon respect.

Mes remerciements vont également à M. le Professeur J. Rigaudy qui m'a guidé et conseillé au cours de mon séjour dans son équipe.

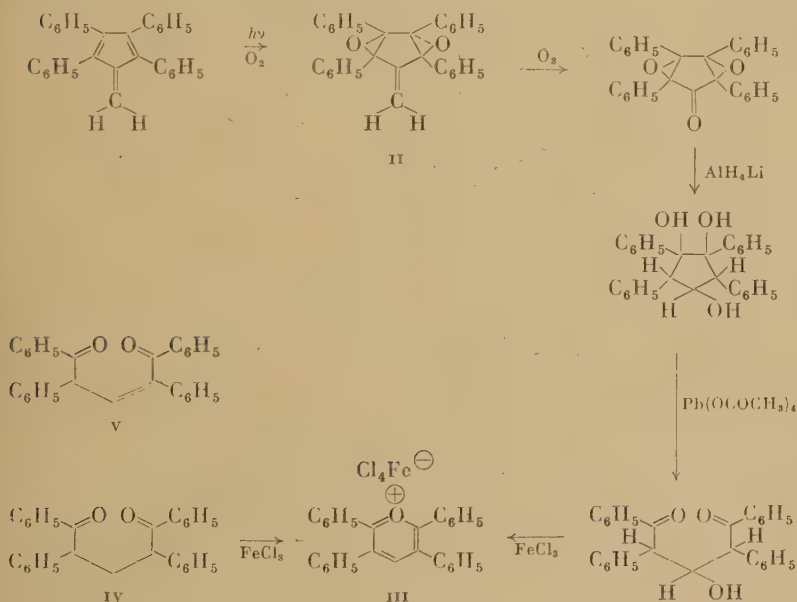
Enfin je ne saurais oublier la sympathie et l'amitié que j'ai trouvées auprès de mes camarades, ni l'aide effective qu'ils m'ont souvent prêtée. Je les en remercie bien sincèrement.

TÉTRAPHÉNYLPENTÈNEDIONES ET SELS DE PYRYLIUM (*)

Par JEAN-JACQUES BASSELIER

INTRODUCTION

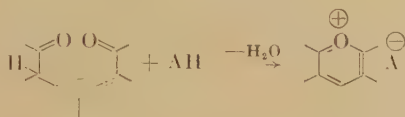
L'irradiation, en présence d'oxygène, de solutions diluées de tétraphénylfulvène, I, nous avait conduit (**) au bis-époxyde, II. La démonstration de la structure de ce bis-époxyde, II, reposait en partie sur la suite de réactions — ci-dessous figurées — aboutissant au chloroferrate de tétraphénylpyrylium, III :



(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le devant la Commission d'examen.

(**) J.-J. BASSELIER, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1960.

des pentènediones-1,5 éno lisables à réagir avec les acides forts pour donner les sels de pyrylium correspondants :



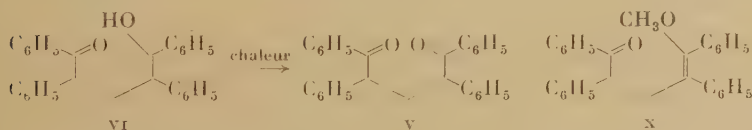
Nous avons constaté que le cétoénol, VI, possède cette propriété et nous avons pu isoler des sels cristallisés avec les acides de force comparable ou supérieure à celle de l'acide oxalique. Cependant, certains acides (SO_3H_2 , BrH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$...) nous ont conduit à la formation de deux sels :

— l'un provenant de la fixation d'une molécule d'acide sur une molécule de cétoénol, VI, avec élimination d'une molécule d'eau donc de type pyrylium classique ;

— l'autre provenant de la fixation de deux molécules d'acide sur une molécule de cétoénol, VI, sans élimination d'eau.

Quelques exemples de ce deuxième type de sels ont été relevés dans la littérature, mais — et ceci était en désaccord avec nos propres résultats — les analyses publiées correspondaient à la fixation de deux molécules d'acide sur une molécule de pentènedione avec élimination d'eau. La question, présentant un certain intérêt théorique, exigeant en outre de minutieuses vérifications expérimentales, a fait au laboratoire l'objet d'une étude et de publications particulières.

Enfin, nous avons pu obtenir la tétraphénylpentènedione-1,5, V, par isomérisation thermique du cétoénol, VI. Il convient, au passage, de mentionner que le processus expérimental fréquemment employé par Dilthey pour préparer les pentènediones — hydrolyse du chloroformate dans le méthanol aqueux — a conduit dans notre cas à l'éther méthylique d'énol, X, dont la structure a été établie :

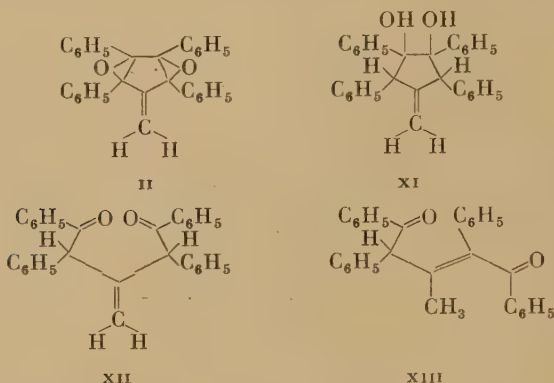


Le deuxième chapitre de l'exposé est consacré à l'étude d'une dicétoène qui avait été obtenue par une suite de dégradations du bis-époxyde, II :

— par AlH_4Li , réduction du bis-époxyde, II, en méthylène-1 tétraphényl-2,3,4,5 cyclopentanediol-3,4, XI ;

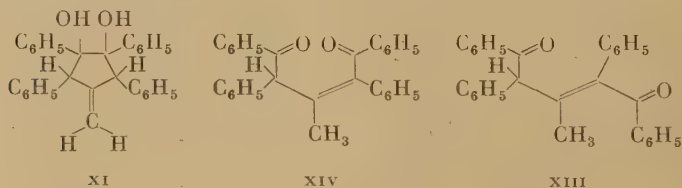
— ouverture, par le tétracétate de plomb, du diol, XI, en une

dicétone à laquelle avait été attribuée la formule du gem-didésyl-éthylène, XII :



L'action des alcalis sur la dicétone, XII, conduit à une dicétone isomère pour laquelle nous pensions proposer la structure, XIII, dérivant de XII par migration de la double liaison dans la chaîne pentacarbonée. Comme ces produits n'étaient pas connus et que des difficultés apparaissaient dans l'interprétation de leurs propriétés, nous avons abandonné leur étude dans la recherche immédiate de la structure du bis-époxyde, II.

La question a été reprise et nous montrons que la dicétone résultant de l'ouverture du cyclopentanediol, XI, par le tétracétate de plomb n'a pas la structure, XII, mais qu'il s'agit d'une méthyl-tétraphénylpentènedione-1,5, XIV :



En effet, dans le spectre infrarouge enregistré avec un spectrographe très dispersif, on relève deux bandes carbonyle à 1686 cm⁻¹ et à 1675 cm⁻¹ et des bandes dues au méthyle à 1450 cm⁻¹ et à 1378 cm⁻¹. La présence du groupe méthyle a, par ailleurs, été confirmée par le spectre de résonance magnétique nucléaire.

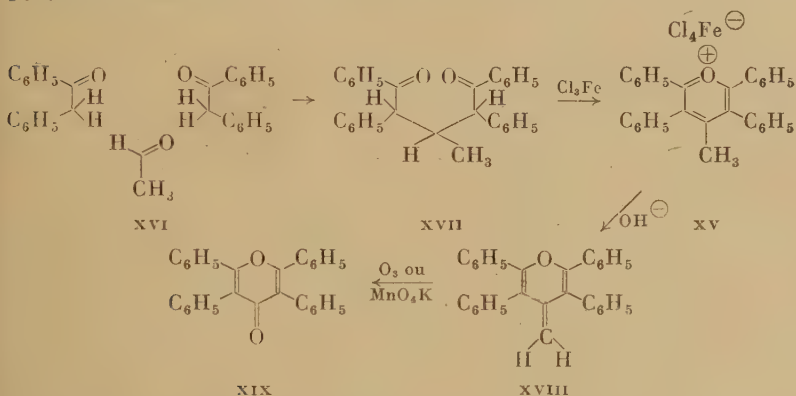
L'action des alcalis sur la pentènedione, XIV, provoque une isomérisation cis → trans par rapport à la double liaison, pour aboutir à la pentènedione, XIII. Nous avons arbitrairement représenté les deux pentènediones par les formules cis et trans, XIV et XIII,

pour faciliter la lecture, mais nous n'avons pas trouvé d'argument qui autorise cette attribution de façon définitive.

Les pentènediones xiii et xiv réagissent avec le chlorure ferrique, pour conduire au chloroferrate de méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium, xv, dont nous avons pu réaliser une synthèse indépendante :

— condensation en milieu alcalin de la désoxybenzoïne, xvi, et de l'acétaldéhyde ;

— la pentanedione résultante, xvii, est déshydrogénée et déshydratée par le chlorure ferrique pour donner le chloroferrate de pyrylium attendu, xv :



Le cycle pyrylium du chloroferrate, xv, n'est pas ouvert par les solvants aqueux ou hydroxylés, comme c'était le cas pour le chloroferrate de tétraphénylpyrylium, iii. Mais on observe l'élimination d'un proton du groupe méthyle avec l'anion Cl₃Fe⁻. La structure du produit obtenu, le méthylène-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyranne, xviii, a été établie par son oxydation en la tétraphényl γ-pyrone, xix, déjà connue.

CHAPITRE PREMIER

Tétraphényl-1,2,4,5 pentadiène-1,3 ol-1 one-5 et sels de pyrylium.

A l'occasion d'un problème d'identification ⁽¹⁾, nous avons préparé le chloroferrate de tétraphénylpyrylium, i, par une méthode empruntée à Dilthey ⁽²⁾, c'est-à-dire action du chlorure ferrique

⁽¹⁾ Jean-Jacques BASSELIER, *C. R.*, 1959, **248**, 700.

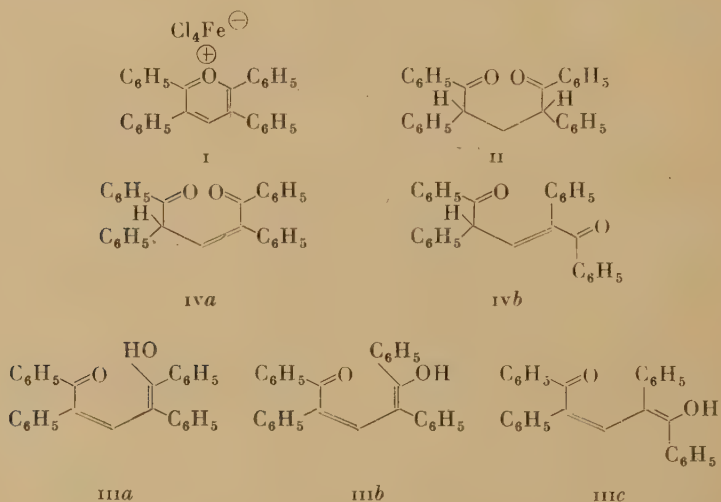
⁽²⁾ a) W. DILTHEY, *J. Prakt. Chem.*, 1916, **94**, 53.

b) W. DILTHEY et Th. BÖTTLER, *Ber.*, 1919, **52**, 3040.

sur la tétraphénylpentanedione, II, le chlorure ferrique provoquant une déshydrogénation et une déshydratation simultanées.

Nous nous étions alors contenté ⁽¹⁾ de mentionner que l'hydrolyse du chloroferrate, I, conduit à une tétraphénylpentènedione, F_{inst} : 148°. Mais nous n'avions pas précisé s'il s'agissait de la forme dicétonique, IV, ou du cétoénol, III, ni évidemment sous quelles formes isomères ils pouvaient se trouver, IIIa, IIIb, IVa, IVb, etc...

Une étude du produit, F_{inst} : 148°, nous a permis de montrer que c'est un cétoénol et probablement plus précisément le cétoénol, IIIa. Une des pentènediones, IV, a été préparée ensuite par chauffage du cétoénol, IIIa, à sec, sous vide, ou au reflux du benzène :



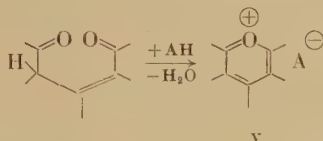
Nous commencerons par l'exposé des propriétés du cétoénol, IIIa, et les raisons qui nous ont amené à lui attribuer cette formule.

Nous rappellerons auparavant la préparation du cétoénol en donnant quelques précisions supplémentaires par rapport à ce qui avait été publié ⁽¹⁾.

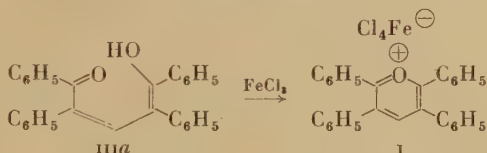
Le cétoénol, IIIa, est obtenu quand on effectue l'hydrolyse du chloroferrate, I, par agitation dans le mélange bicarbonate aqueux-éther ordinaire, en prenant diverses précautions qui seront justifiées plus loin : par traitement au sodium débarrasser l'éther des traces d'éthanol qu'il peut contenir, refroidir par de la glace les réactifs utilisés, évaporer l'éther sous vide à température ordinaire. Le cétoénol est un corps jaune pâle, F_{inst} : 148° (déc.), peu stable et qu'il faut conserver sous vide à l'abri de la lumière.

I^o Action des acides sur le cétoénol IIIa.

Baeyer et Piccard ⁽³⁾, puis Dillthey ⁽²⁾ ont, les premiers, montré que les pentènediones-1,5 énoisables donnent avec les acides des sels cristallisés auxquels ils ont attribué la formule « pyrylium », v :



Le cétoénol, *ma*, comme on pouvait s'y attendre, réagit très facilement avec les acides. Avec Cl_3Fe qui réagit sous la forme FeCl_4H , on observe, à froid, le retour au chloroferrate, **1** :



avec les acides de force égale ou supérieure à celle de l'acide oxalique, le cétoénol conduit à des sels colorés bien cristallisés.

Mais avec certains acides (entre autres, ClH , BrH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) est apparue une singularité. C'est l'obtention de deux sels, l'un provenant de la fixation d'une molécule d'acide par molécule de cétoénol avec perte d'une molécule d'eau, l'autre provenant de la fixation de deux molécules d'acide par molécule de cétoénol sans élimination d'eau.

En opérant sans précautions particulières, c'est généralement le « bis » sel résultant de la fixation de deux molécules d'acide qui est obtenu. C'est ainsi qu'en faisant barboter un courant de BrH sec dans une solution benzénique de cétoénol, il précipite des cristaux de sel double jaune canari très fluorescents. Au chauffage, ils émettent de l'acide bromhydrique et se transforment pour donner les cristaux jaune-orangé du sel simple dont c'est d'ailleurs la préparation. Cette transformation est très nette. C'est ainsi que l'on observe pour les deux sels exactement le même point de fusion qui est celui du sel simple.

Quand l'acide n'est pas très volatil, son départ est plus difficile et les points de fusion diffèrent quand on passe du sel double au sel simple. Le « bis » sulfate par exemple fond avec bouillonnement vers 228°. Il se resolidifie pour fondre une deuxième fois vers

(²) A. BAEYER et J. PICCARD, *Liebigs Ann.*, 1911, **384**, 208.

270°-278° (monosulfate). Mais sous vide poussé, chauffé vers 250°, le « bis » sulfate présente la particularité curieuse d'une substance organique qui laisse distiller de l'acide sulfurique sans altération trop notable, comme le montrent les analyses du produit brut obtenu.

La préparation du sel simple par chauffage du sel double devient impossible quand l'acide est trop peu volatil ($C_6H_5SO_3H$ ou $p-CH_3(C_6H_4SO_3H)$). On procède alors en ajoutant l'acide en quantité calculée pour une monosalification, à une solution de cétoénol, *IIIa*, dans le tétrahydrofurane ou le benzène anhydre. Mais encore faut-il prendre la précaution de se protéger contre la présence d'éventuels germes cristallins du sel double. Sinon, c'est la réaction de double salification qui s'amorce, une moitié du cétoénol mis en jeu reste en solution et l'autre moitié précipite sous forme de sel double.

Le passage inverse du sel simple au sel double est toujours plus facile. Il suffit d'agiter, à froid, une solution ou une suspension du sel simple avec un excès d'acide.

Si parmi les acides essayés la plupart ont conduit d'abord à un sel double puis, éventuellement, à un sel simple, le plus fort des acides examinés, ClO_4H , n'a jamais donné qu'un seul sel, le monosel. Ceci peut sans doute expliquer qu'une grande partie des sels de pyrylium décrits soient des perchlorates.

Dilthey et, après lui, d'autres auteurs avaient déjà signalé la formation de deux sortes de sels. Aux premiers, résultant de la fixation d'une molécule d'acide par molécule de dicétone, ils attribuaient la formule pyrylium, *v*.

Aux seconds, résultant de la fixation de deux molécules d'acide par molécule de dicétone, ils attribuaient la formule brute : dicétone + 2 HX — H_2O .

Mes premières analyses ont mis en doute cette élimination d'eau. Étant donné l'intérêt théorique de cette question nous lui avons consacré une publication séparée ⁽⁴⁾. Depuis, le travail a été repris au laboratoire par Y. Fellion ⁽⁵⁾.

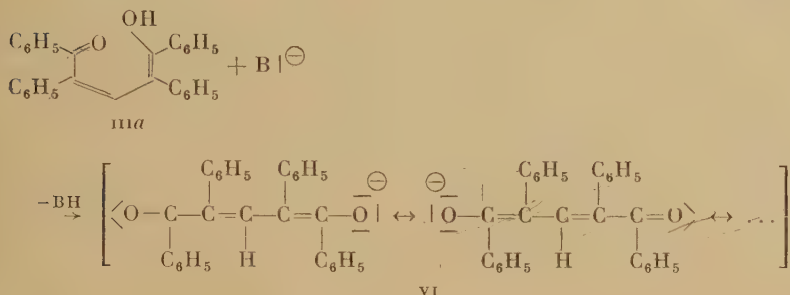
2° Action des alcalis sur le cétoénol *IIIa*.

Le cétoénol, *IIIa*, possède un caractère suffisamment acide pour qu'on puisse l'extraire de ses solutions éthérées à la soude diluée. Par traitement immédiat, neutralisation puis extraction à l'éther, de la liqueur alcaline rouge on retrouve le cétoénol initial.

⁽⁴⁾ Ch. DUFRAISSE, G. RIO, Y. FELLION et J.-J. BASSELIER, *C. R.*, 1961, **252**, 32.

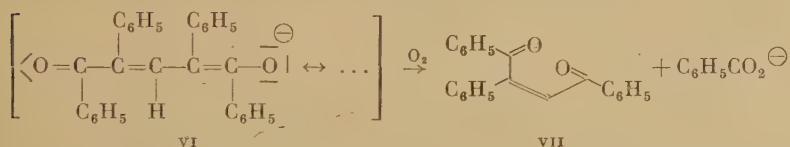
⁽⁵⁾ Y. FELLION, Communication privée.

Le caractère acide s'explique par la stabilisation par résonance de l'anion formé, VI :



Une étude du sel alcalin du cétoénol a été entreprise par ailleurs, mais n'a pas été poursuivie en raison de l'instabilité du produit ⁽⁵⁾.

Les solutions rouges du cétoénol, IIIa, dans la potasse méthylique ne sont stables que sous vide, à froid. A l'air elles se décolorent en quelques heures au bout desquelles on isole, à côté de beaucoup de résines, de l'acide benzoïque et du cis-dibenzoylstyrolène, VII ⁽⁶⁾, provenant très probablement d'une autoxydation suivie de scission :



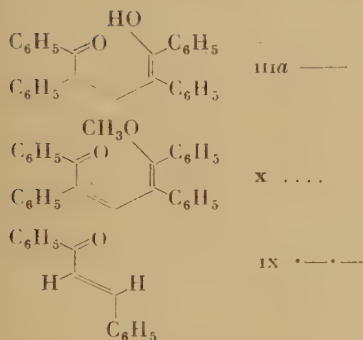
Au passage, il faut noter que les solutions concentrées du cétoénol, IIIa, dans la pipéridine montrent en atmosphère inerte, une thermochromie habituelle. Rouge-violet à température ordinaire, elles se décolorent quand on les chauffe, jusqu'à devenir jaune clair. Par refroidissement la forte coloration réapparaît.

3° Autoxydation du cétoénol IIIa.

Par évaporation lente à l'air libre de solutions sulfocarbonées, éthérées, ou benzéniques de l'énol, on obtient un produit incolore résultant, d'après l'analyse, de la fixation d'une molécule d'oxygène sur une molécule d'énol. On peut penser qu'il s'agit très probable-

⁽⁵⁾ C. F. H. ALLEN et H. B. ROSERER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 2112.

Voir aussi C. R. BAUER et R. E. LUTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5997.



Le spectre d'absorption dans l'infrarouge donne des renseignements plus précis et s'accordant bien avec l'hypothèse d'une structure cétoénolique telle que *IIIa*. Dans le spectre du produit à l'état solide (suspension dans le nujol) une bande forte apparaît vers 1655 cm^{-1} . On peut l'attribuer à un benzoyle conjugué tel que :

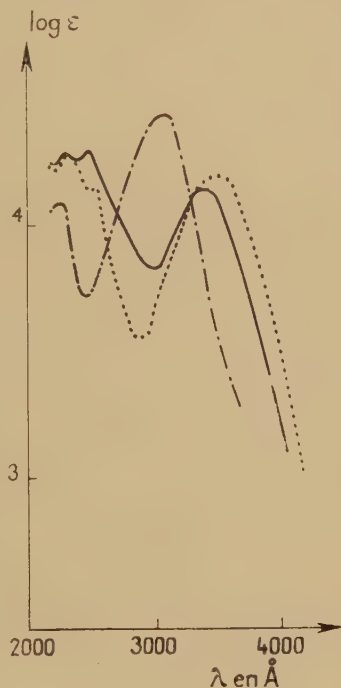
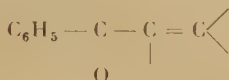
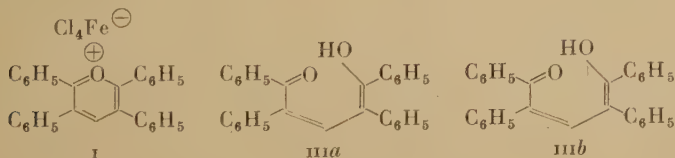


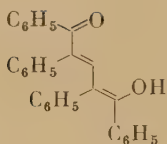
FIG. 1.

Nous avons, en effet, relevé une bande vers 1650 cm^{-1} dans le spectre de la chalcone ou dans celui du dibenzoylstyrène. Enfin, on note dans le spectre du cétoénol deux bandes à 3600 et 3450 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques de la fonction OH libre et associée ; la bande OH associée correspondant, comme l'ont montré des spectres d'absorption IR pris cette fois en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, à une liaison hydrogène intermoléculaire.

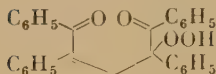
5° Structure du cétoénol *IIIa* : discussion.

Nous avons rappelé au début du chapitre les différentes formules *IIIa*, *IIIb*, etc..., qu'il était possible de proposer pour le produit F_{msl} : 148° provenant de l'hydrolyse du chloroferrate de tétraphénylpyrylium, 1 :





IIIc



VIII



VII

Seule une structure cétoénolique rend compte des propriétés qui viennent d'être exposées : elle s'accorde avec la présence dans le spectre d'absorption infrarouge d'une bande de la fonction OH et d'une bande de benzoyle conjugué. Elle permet d'expliquer la salification très facile par les acides, le caractère acide prononcé du produit et la sensibilité à l'autoxydation, propriété qui n'a pas été relevée chez les penténediones déjà connues.

L'obtention de *cis*-dibenzoylstyrolène, VII, dans la thermolyse du peroxyde, VIII, limite encore le choix des formules à celles qui possèdent le même enchaînement « *cis* » par rapport à la double liaison 2-3, c'est-à-dire les formules IIIa et IIIb.

On peut penser qu'il s'agit même plus précisément de la formule IIIa. Cette structure correspond au minimum de déformations de l'enchaînement pentacarboné quand on passe, par hydrolyse, du cycle pyrylium au cétoénol. Par ailleurs, l'examen des modèles moléculaires montre qu'il s'agit de molécules très encombrées, mais on peut remarquer que la structure IIIa est une des moins gênées et, qu'en outre, le cycle pyrylium y est déjà préfiguré, l'oxygène du carbonyle se trouvant éclipsé par le carbone qui porte l'oxhydryle.

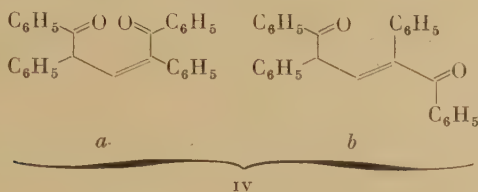
6° Isomérisation du cétoénol, IIIa.

Par chauffage du cétoénol, IIIa, pendant quelques minutes au reflux du benzène et à l'abri de l'air, on obtient, avec un rendement supérieur à 85 p. 100, un produit incolore, $F_{\text{inst}} : 110^\circ$. La mesure de la masse moléculaire et la composition centésimale montrent qu'il s'agit d'un isomère du cétoénol.

Cet isomère réagit, mais beaucoup plus lentement que le cétoénol lui-même, soit avec le chlorure ferrique pour donner le chloroferrate, I, soit avec les acides forts pour conduire aux sels précédemment décrits. Il ne présente pas de caractère acide.

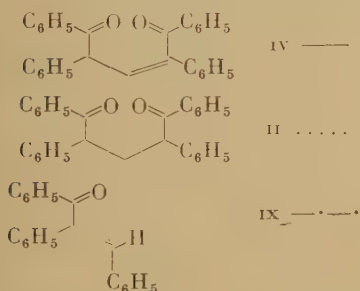
Par ailleurs, dans le spectre d'absorption infrarouge de ce produit on ne relève pas de bande dans la région des OH entre $3\ 100$ - $3\ 600\text{ cm}^{-1}$, ce qui écarte les formes énoliques. En revanche, on relève deux bandes très distinctes à $1\ 680\text{ cm}^{-1}$ et à $1\ 655\text{ cm}^{-1}$ indiquant deux carbonyles de nature différente. On peut donc pen-

ser qu'il s'agit d'une des deux pentènediones *cis* ou *trans*, *iv*, sans que l'on puisse choisir entre les deux :



Les solutions de cette pentènedione, *iv*, dans l'éther, le sulfure de carbone, les alcools, sont stables et on n'observe pas d'altération comme dans le cas du cétoénol, *iii**a*.

Le spectre d'absorption U. V. reste difficile à interpréter. Il est plus proche (fig. 2) de celui du didésylméthane, *ii*, que de celui de la chalcone, *ix*, qui possède pourtant un benzoyle conjugué :



Il faut admettre, comme le laissent voir les modèles moléculaires, que l'encombrement stérique est tel qu'il empêche la coplanéité et, par suite, la conjugaison du benzoyle et de la double liaison.

On retrouve le même phénomène avec un isomère, la tétraphényl-1,2,3,5-pentène-2,3-dione-1,3 (⁶) dont le spectre U. V. est pratiquement superposable à celui de la tétraphénylpentènedione, *iv*.

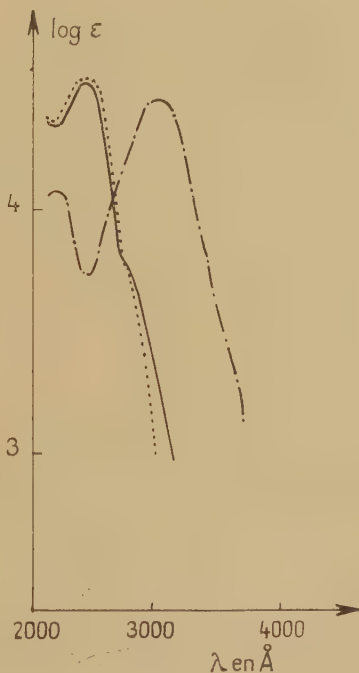


FIG. 2.

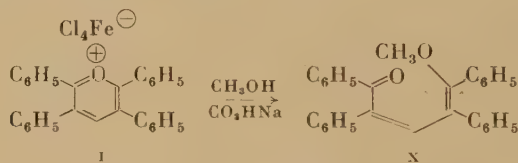
Le passage dicétone $\rightarrow$ cétoénol n'a été réalisé jusqu'à maintenant que par l'intermédiaire des sels alcalins ou acides : la dicétone se

dissout dans la potasse méthylique en donnant une coloration rouge, correspondant à la formation de l'énolate et dans l'acide acétique contenant un peu d'acide chlorhydrique avec une coloration verte ; par neutralisation des solutions puis extraction à l'éther, on retrouve le cétoénol, *IIIa*.

7° Méthanolyse du chloroferrate de tétraphénylpyrylium : méthoxy-1 tétraphényl-1,2,4,5 pentadiène-1,3 one-5, X.

Nous avons vu que l'hydrolyse du chloroferrate de tétraphénylpyrylium, *I*, conduisait au cétoénol, *IIIa*, la pentènedione attendue n'étant obtenue que par isomérisation thermique du cétoénol. Or, de nombreux sels de pyrylium s'hydrolysent dans le méthanol aqueux en présence de bicarbonate, en donnant les pentènediones correspondantes (²). Espérant préparer directement la tétraphénylpentènedione, *IV*, nous avons traité le chloroferrate de tétraphénylpyrylium, *I*, par le méthanol en présence de bicarbonate.

En fait, il en résulte un produit jaune clair auquel nous avons pu attribuer la formule, *X*, d'un éther méthylique du cétoénol, *IIIa*. En effet, le spectre d'absorption dans l'ultraviolet présente de grandes analogies avec celui du cétoénol, *IIIa* (fig. 1), ce qui indique un enchaînement conjugué du même type :



Par ailleurs, un dosage par la méthode de Zeisel confirme la présence d'un méthoxyle.

L'éther méthylique, *X*, est un produit neutre ne réagissant à froid ni avec les bases, ni avec les acides. Ce n'est qu'au chauffage en solution acétique qu'il réagit avec le chlorure ferrique pour donner le chloroferrate de pyrylium, *I*.

Le chloroferrate de pyrylium, *I*, réagit aussi très facilement, à froid, avec l'alcool éthylique. On obtient alors l'éthoxytétraphénylcyclopentadiènone, *X bis*, F_{max} : 159°, dont l'étude n'a pas été poursuivie. Ce produit a été rencontré dans la préparation du cétoénol, *IIIa*, quand on ne prenait pas la précaution d'utiliser comme solvant de l'oxyde d'éthyle conservé sur sodium filé, ce qui le débarrasse des traces d'éthanol qu'il contient souvent. Sinon, la réaction d'éthanololyse, probablement plus rapide, prend le pas sur la réaction d'hydrolyse.

Enfin, nous devons, dans ce paragraphe, mentionner une très intéressante remarque de G. Rio et G. Grellini (?). Ces auteurs ont observé que par évaporation lente de solutions diluées du cétoénol, *ma*, dans le méthanol on obtient l'éther d'énol, *x*, et ils ont précisé les facteurs accélérant la réaction. On peut voir là une confirmation de la structure cétoénolique de *ma*, car le méthanol se fixe probablement par un mode d'addition conjuguée propre aux hydroxyméthylènécétones (⁸). Et, comme on pouvait s'y attendre, nous avons constaté personnellement que dans les mêmes conditions, c'est-à-dire évaporation lente de solutions dans le méthanol, la dicétone, *iv*, reste inchangée.

Partie expérimentale.

Tétrachloroferrate de tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium, I, $C_{29}H_{21}OCl_4Fe$ (¹). — Une solution de 2 g de didésylméthane, dans un mélange de 8 cm³ d'acide acétique et 4 cm³ d'anhydride acétique, est portée à 100°. On ajoute par petites fractions 2,4 g de Cl_3Fe anhydre. On maintient 10 minutes à 100°. Un précipité cristallin apparaît déjà à chaud, très abondant par refroidissement. Le précipité est lavé plusieurs fois à l'acide acétique. Rdt : 2,3 g (80 p. 100).

Bâtonnets ou paillettes jaune brun, aux reflets métalliques, peu solubles dans l'éther, le benzène, plus solubles dans les alcools, l'acide acétique, le tétrahydrofurane, F_{inst} : 254°-256° (acide acétique + anhydride acétique).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 59,72 ; H, 3,63 ; Cl, 24,32 ; Fe, 9,57. — Tr. : C, 59,7 ; H, 3,8 ; Cl, 23,9 ; Fe, 9,4.

Tétraphényl-1,2,4,5 pentadiène-1,3 ol-1 one-5, IIIa, $C_{29}H_{22}O_2$ (¹). — **Préparation.** — On refroidit à 0° une solution de 0,5 g du chloroferrate précédent dans 5 cm³ de tétrahydrofurane. On ajoute à cette solution 0,5 g de CO_3HNa , 100 cm³ d'eau à 0° et 30 cm³ d'éther traité par le sodium. On agite en présence de glace pendant 10 minutes. La liqueur étherée est ensuite rapidement décantée et lavée plusieurs fois à l'eau glacée, séchée sur SO_4Na_2 et évaporée rapidement vers 15° sous vide. On reprend le résidu par quelques gouttes d'éther isopropylique. Le produit cristallise parfois difficilement. On le lave avec un mélange d'éther de pétrole et d'éther isopropylique. Rdt : 0,29 g (80 p. 100), F_{inst} : 148°-150° (déc.).

Prismes jaune pâle ; soluble dans l'éther, les alcools, le benzène,

(?) Communication privée.

(⁸) L. NEDELEC et J. RIGAUDY, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1206.

le sulfure de carbone, le tétrahydrofurane, moins soluble dans l'éther isopropylique, peu soluble dans l'éther de pétrole.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,54 ; H, 5,51 ; H mobile, 0,25. — Tr. : C, 86,59 ; H, 5,70 ; H mobile, 0,25.

Spectre U. V. (alcool) : λ max Å (log ϵ_{max}) : 2 360 (4,28), 2 450 (4,28), 3 410 (4,16).

Spectre I. R. (nujol) : 3 600 cm^{-1} , 3 450 cm^{-1} , 1 655 cm^{-1} .

Action de Cl_3Fe . — On dissout 50 mg de cétoénol, IIIa, dans 0,5 cm^3 d'acide acétique. On ajoute 30 mg de Cl_3Fe anhydre. On observe, à froid, la formation d'un précipité cristallin jaune brun de chloroferrate de tétraphénylpyrylium, I. On lave avec un peu d'acide acétique. Rdt : 0,55 mg (80 p. 100).

Action des alcalis. — Les solutions du cétoénol, IIIa, dans la potasse méthyllique sont jaune-orange. En neutralisant immédiatement la solution, puis en extrayant à l'éther on retrouve le produit de départ (Rdt : 85 p. 100). Quand on l'abandonne à l'air pendant 2 jours, la solution alcaline se décolore partiellement. On neutralise et on extrait à l'éther. On isole, à côté de résines, du cis-dibenzoylstyrolène, VII, F_{inst} : 128° (Rdt : 30 p. 100) identifié avec un échantillon préparé par la méthode de Allen ⁽⁶⁾.

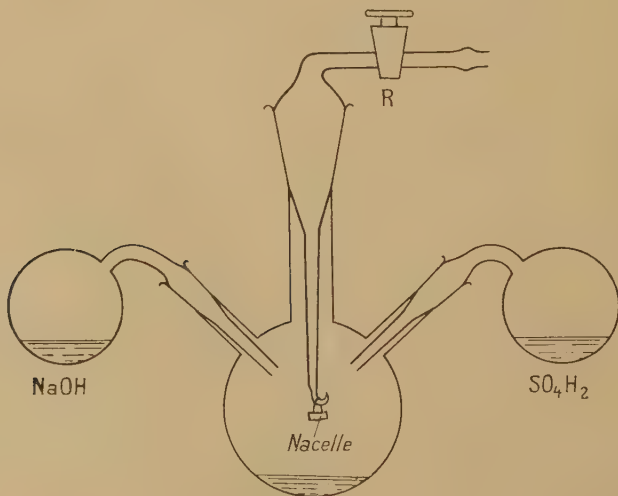


FIG. 3.

On a pu montrer que dans le vide, l'action prolongée des alcalis n'altère pas le cétoénol quand on opère dans les conditions suivantes :

Dans un tricol rodé de 200 cm³, on introduit 3 cm³ de tétrahydrofuranne. Les deux tubulures latérales supportent deux ballons de 50 cm³ contenant l'un de la soude à 10 p. 100, l'autre de l'acide sulfurique en quantité juste suffisante pour neutraliser la soude. La tubulure centrale porte un ajutage permettant de faire le vide dans l'appareil et se terminant par un crochet auquel est suspendue une nacelle contenant 0,1 g du cétoénol.

On refroidit le tétrahydrofuranne dans un mélange glace-sel et on fait le vide dans l'appareil. On ferme le robinet R. On agite l'appareil pour faire tomber la nacelle. L'énol se dissout avec une coloration jaune-vert. On fait alors pivoter le ballon contenant la soude. La coloration vire au rouge intense.

Après 2 jours de contact, la coloration persiste toujours. On fait pivoter progressivement le ballon contenant l'acide sulfurique tout en refroidissant la solution alcaline. La coloration rouge repasse au jaune-vert. On extrait la liqueur à l'éther et on retrouve le cétoénol de départ (Rdt. : 0,085 g, 85 p. 100).

Action des acides (voir aussi (⁴) et (⁵)). — Le cétoénol, *ma*, colore en jaune-vert les solutions des acides formique, acétique, monochloracétique, dichloracétique sans que l'on observe de précipité cristallin. Avec l'acide oxalique et les acides de force supérieure on a isolé des sels cristallisés préparés par la technique suivante (sauf indications particulières).

On dissout 0,1 g du cétoénol dans 1 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre et on ajoute la quantité stœchiométrique d'acide correspondant, suivant le résultat désiré, à une monosalification ou à une double salification. Le sel précipite, quelquefois par addition d'un peu d'oxyde d'isopropyle. On le lave deux ou trois fois avec un peu d'oxyde d'isopropyle et on sèche sous vide à température ordinaire.

Les rendements sont toujours compris entre 90 et 95 p. 100. Les sels obtenus sont très facilement hydrolysables et dans tous les cas on aboutit au cétoénol, *ma*. On peut même utiliser cette propriété pour effectuer par la soude titrée un dosage acidimétrique rapide pour déterminer s'il s'agit de sels simples ou de « bis » sels.

Acide oxalique. — Un « bis » sel, F_{inst} : 180°, jaune-vert a été obtenu.

Anal. : Calc. pour $C_{33}H_{26}O_{10}$ p. 100 : C, 68,04 ; H, 4,49. — Tr. : C, 68,13 ; H, 4,57.

Acide méthane sulfonique. — Un « bis » sel (acidimétrie) $F_{\text{inst}} : 228^{\circ}$, jaune-vert.

Acide trichloracétique. — Un « bis » sel (acidimétrie) $F_{\text{inst}} : 180^{\circ}$, jaune-vert.

Acide picrique. — Un sel simple (acidimétrie) $F_{\text{inst}} : 176^{\circ}$, jaune-orangé.

Acide p-toluènesulfonique. — Un sel simple (acidimétrie) $F_{\text{inst}} : 275^{\circ}$ - 276° , jaune-orangé ; un « bis » sel (acidimétrie) $F_{\text{inst}} : 176^{\circ}$ - 178° , jaune-vert.

Acide benzène sulfonique. — Un sel simple (acidimétrie) $F_{\text{inst}} : 264^{\circ}$ - 265° , jaune-orangé ; un « bis » sel (acidimétrie) $F_{\text{inst}} : 170^{\circ}$, jaune-vert.

Acide perchlorique. — Un sel simple, $F_{\text{inst}} : 398^{\circ}$ (explosion), jaune-vert.

Anal. : Calc. pour $C_{29}H_{21}O_5Cl$ p. 100 : C, 71,82 ; H, 4,36. — Tr. : C, 71,06, 71,22 ; H, 4,77, 4,7.

Acide chlorhydrique. — Un « bis » sel $F_{\text{inst}} : 268^{\circ}$ - 269° , jaune-vert.

Anal. : Calc. pour $C_{29}H_{24}O_2Cl_2$ p. 100 : C, 73,26 ; H, 5,08 ; Cl, 14,91. — Tr. : C, 73,6 ; H, 5,06 ; Cl, 14,82.

Acide bromhydrique. — Un « bis » sel $F_{\text{inst}} : 318^{\circ}$, jaune-vert, rougit à la fusion.

Anal. : Calc. pour $C_{29}H_{24}O_2Br_2$ p. 100 : C, 61,71 ; H, 4,28 ; Br, 28,32. — Tr. : C, 61,71 ; H, 4,53 ; Br, 28,29.

Le sel simple n'a pu être préparé que par chauffage du « bis » sel sous vide vers 150° . Il est purifié par lavage à l'oxyde d'isopropyle. Jaune-orangé $F_{\text{inst}} : 318^{\circ}$.

Anal. : Calc. pour $C_{29}H_{21}OBr$ p. 100 : C, 74,84 ; H, 4,54. — Tr. : C, 74,28 ; H, 4,38.

Acide sulfurique. — Un « bis » sel $F_{\text{inst}} : 228^{\circ}$, puis resolidification et F_{inst} vers 278° , jaune-vert.

Anal. : Calc. pour $C_{29}H_{26}O_{10}S_2$ p. 100 : C, 58,18 ; H, 4,39 ; S, 10,71. — Tr. : C, 58,02 ; H, 4,63 ; S, 10,66.

En chauffant vers 250° , sous vide (0,1 mm de Hg), un tube contenant un peu du « bis » sel, on observe une distillation d'un peu de SO_4H_2 qui forme un anneau noir au-dessus d'un résidu cristallin.

Par acidimétrie, on peut montrer que ce résidu contient plus de 90 p. 100 du sel simple, purifié ultérieurement par lavages avec un peu de tétrahydrofuranne. F_{inst} : 278° , jaune-orangé.

Autoxydation de l'énol, IIIa : hydroperoxy-2 tétraphényl-1,2,4,5 pentène-3 dione-1,5, $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_4$, VIII. — A température ordinaire, on fait barboter de l'air pendant une dizaine d'heures, dans une solution de 0,1 g de cétoénol, IIIa, dans 10 cm^3 de sulfure de carbone, de benzène ou d'éther. On évapore à froid sous vide. On obtient à côté de résines, l'hydroperoxyde, VIII, incolore, cristallisant bien dans l'éther. On lave à l'éther F_{inst} : 210° - 220° (avec décomposition). Le rendement varie entre 40 et 60 p. 100.

Anal. : Calc. pour $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_4$ p. 100 : C, 80,16 ; H, 5,10 ; H mobile, 0,23. — Tr. : C, 80,39 ; H, 5,10 ; H mobile, 0,27.

Spectre U. V. (éthanol) λ_{max} Å (log ϵ_{max}) : 2510 (4,42), épaulement : 3160 (2,9).

Masse moléculaire : cryoscopie dans le benzène ($K = 5,07$), 0,0505 g de produit dans 8,78 g de benzène ; $\Delta\theta = 0,07^{\circ}$; $M_{\text{tr.}} = 416$ (calc. pour $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_4$ $M = 434,46$).

En maintenant la solution étherée vers -5° , le rendement en hydroperoxyde diminue et il est de l'ordre de 10 p. 100, après un barbotage d'oxygène ou d'air de 24 heures. Après 48 heures de barbotage d'oxygène dans la solution maintenue à -20° , on ne retrouve pas d'hydroperoxyde mais, à côté de résines, 85 p. 100 du cétoénol de départ.

Quand on effectue le barbotage d'air à température plus élevée, au reflux du benzène par exemple, la réaction d'isomérisation du cétoénol devient plus rapide que l'autoxydation et on n'isole que la pentènedione, IV.

THERMOLYSE. — Pendant 10 minutes, on chauffe au bain à 150° sous vide (0,5 mm Hg), 31 mg d'hydroperoxyde placés au fond d'un tube. Le produit fond et noircit. Dans la partie du tube émergeant du bain se déposent des cristaux incolores qui se révèlent être de l'acide benzoïque. Rdt : 6,6 mg, 76 p. 100. Le culot résineux est extrait à l'éther et on récupère 9 mg (40 p. 100) de *cis*- α - β -dibenzoylstyrolène, VII (⁶), F_{inst} : 128° .

ACTION DES ALCALIS. — On dissout 0,05 g d'hydroperoxyde, VIII, dans 1 cm^3 de tétrahydrofuranne. On ajoute 0,1 cm^3 de soude nor-

male. Après quelques jours la solution jaunit. On neutralise, extrait à l'éther. On récupère 0,016 g de cis-dibenzoylstyrène, vii (Rdt : 45 p. 100) et 0,006 g d'acide benzoïque (Rdt : 50 p. 100).

DOSAGE DE L'OXYGÈNE ACTIF. — On introduit 5 cm³ d'acide acétique dans une fiole conique de 50 cm³ et on y fait barboter pendant 5 minutes de l'azote sec. On introduit ensuite 0,1 g de IK, 0,5 g de thiodène et 0,013 g d'hydroperoxyde. On bouche et on paraffine. Un essai témoin (5 cm³ d'acide acétique, 0,1 g de IK et 0,5 g de thiodène) est préparé dans les mêmes conditions. On abandonne à l'obscurité pendant 48 heures. On dose l'iode libéré dans les deux essais par du thiosulfate N/100. On trouve : essai témoin, 0,5 cm³ de thiosulfate N/100 ; essai réel, 4,2 cm³. Soit par différence : 3,7 cm³. Calculé pour une fonction hydroperoxyde : 5,9 cm³. Rendement en oxygène actif : 62 p. 100

Méthoxy-1 tétraphényl-1,2,4,5 pentadiène-1,3 one-5, X, C₃₀H₂₄O₂.

— Dans un flacon bouché on met 0,3 g de chloroferrate de tétraphénylpyrylium, i, et 2 g de bicarbonate de sodium en suspension dans 25 cm³ de méthanol. On agite pendant 2 heures. On extrait à l'éther qu'on chasse à froid sous vide. On obtient 0,17 g (Rdt : 80 p. 100) de l'éther méthylique, x. Produit jaune pâle, assez soluble dans les solvants usuels, F_{inst} (oxyde de butyle) : 168°-169°.

Anal. : Calc. pour C₃₀H₂₄O₂ p. 100 : C, 86,51 ; H, 5,81 ; OCH₃, 7,44. — *Tr.* : C, 86,42 ; H, 5,99 ; OCH₃, 7,1.

Spectre U. V. (éthanol) λ_{max} Å (log ε_{max}) : 2 340 (4,3), 3 510 (4,2), épaulement : 2 550 (4,15).

La méthoxypentadiènone, x, réagit à chaud avec le chlorure ferrique : on dissout 0,1 g du produit, x, dans 1 cm³ d'acide acétique. On porte à 100° et on ajoute 0,1 g de Cl₃Fe par petites portions en quelques minutes. On maintient à 100° pendant 10 minutes. On observe la formation d'un précipité jaune brun qui devient abondant par refroidissement. On essore, lave à l'acide acétique et récupère environ 0,1 g (75 p. 100) du chloroferrate de tétraphénylpyrylium, i.

Tétraphényl-1,2,4,5 pentènedione-1,5 IV, C₂₉H₂₂O₂. — On porte au reflux pendant une demi-heure, sous courant d'azote, 0,2 g du cétoénol, iii, dans 5 cm³ de benzène. La solution initialement jaune pâle, se décolore. On évapore et on reprend par l'éther. On obtient 0,16 g (Rdt : 80 p. 100) de la pentènedione, iv, cristaux incolores, moyennement soluble dans les solvants usuels. F_{inst} : 110°.

Anal. : Calc. pour C₂₉H₂₂O₂ p. 100 : C, 86,54 ; H, 5,51. — *Tr.* : C, 86,51 ; H, 5,68.

On l'obtient aussi par chauffage à sec, sous vide, à la fusion pendant 10 minutes du cétoénol, *IIIa*. La résinification est plus importante (Rdt : 40 p. 100).

Par action de Cl_3Fe dans l'acide acétique à 100° , la pentènedione conduit au chloroferrate de tétraphénylpyrylium, *I* (Rdt : 60 p. 100). Par action des acides, on obtient les mêmes sels qu'avec le cétoénol, *IIIa*, mais plus lentement.

La pentènedione, *IV*, se dissout dans la potasse méthylique en donnant une coloration rouge. Après neutralisation et extraction à l'éther on retrouve le cétoénol, *IIIa* (Rdt : 80 p. 100).

La pentènedione n'est pas autoxydable ; ses solutions dans l'éther ou le sulfure de carbone sont stables à l'air. Les solutions alcooliques sont stables, elles aussi, et on ne note pas d'éthérification comme dans le cas du cétoénol, *IIIa* (⁷).

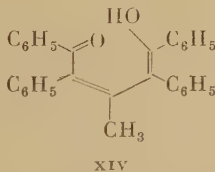
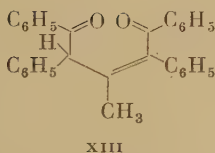
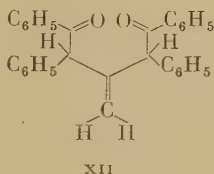
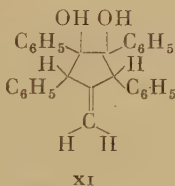
Spectre U. V. (éthanol) : λ_{max} ($\log \epsilon_{\text{max}}$) : 2 510 (4,5).

Masse moléculaire : cryoscopie dans le benzène ($K = 5,07$), 0,164 g de produit dans 8,78 g de benzène. $\Delta\theta = 0,23^\circ$; $M_{\text{tr.}} = 411$ ($M_{\text{calc.}}$ pour $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_2 = 402,4$).

CHAPITRE II

Méthyl-3 tétraphényl-1,2,4,5 pentène-2 dione-1,5.

L'ouverture oxydante par le tétracétate de plomb du méthylène-1 tétraphényl-2,3,4,5 cyclopentènediol-3,4, *XI*, nous avait conduits (⁹) à un produit pour lequel, du fait même de



(⁹) Ch. DUFRAISSE, G. RIO et J.-J. BASSELIER, *C. R.*, 1958, **246**, 1640.

son obtention, nous avons proposé la structure, XII (didésyléthylène).

Mais, ultérieurement, l'examen du spectre I. R. enregistré avec un spectrographe dispersif montrait que la bande carbonyle est en fait dédoublée ($1\,686\text{ cm}^{-1}$ et $1\,675\text{ cm}^{-1}$). Il s'agit donc d'une molécule dissymétrique et on peut penser à un isomère de XII, tel que la méthyl-3 tétraphényl-1,2,4,5 pentènedione-1,5, XIII, provenant de la migration de la double liaison dans la chaîne pentacarbonée. Cette hypothèse a reçu une première confirmation par la présence dans le spectre d'absorption infrarouge pris en solution dans le tétrachlorure de carbone de deux bandes à $1\,450\text{ cm}^{-1}$ et $1\,378\text{ cm}^{-1}$ qu'on peut attribuer à un méthyle. Une deuxième confirmation est apportée par un décompte des protons par un spectre de résonance magnétique nucléaire (deutérochloroforme, étalon : tétraméthylsilane) et qui a donné comme résultats :

— une bande correspondant à 20 protons identiques substituant des phényles ;

— une bande correspondant à 3 protons identiques d'un groupe CH_3 ;

— une bande correspondant à 1 proton isolé mais dont il était plus difficile de préciser la nature : hydrogène tertiaire (formule XIII) ou hydrogène énolique (formule XIV).

Cette dernière possibilité est écartée par l'absence dans le spectre d'absorption infrarouge de bandes dans la région $3\,100\text{--}3\,600\text{ cm}^{-1}$, où se situent les vibrations des fonctions OH, excluant ainsi une structure cétoénolique comme XIV.

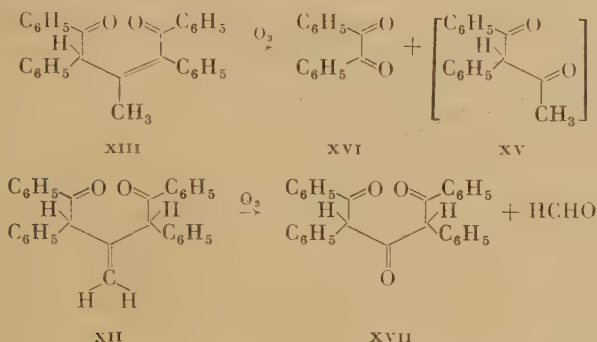
L'examen du spectre d'absorption dans l'ultraviolet n'apporte pas de renseignements supplémentaires. Ce spectre est en effet pratiquement superposable à celui de la tétraphényl-1,2,4,5 pentènedione-1,5, IV, et les observations faites au chapitre précédent restent valables (voir p. 1143).

Il n'a pas été possible par l'étude des propriétés chimiques de la pentènedione, XIII, d'obtenir une confirmation de sa structure. Il convient, en effet, de remarquer que la plupart des réactions du produit, XIII, bien qu'elles soient celles d'une pentènedione, n'apportent pas de renseignements permettant un choix entre les formules XII et XIII, puisqu'on peut toujours suspecter le réactif agissant sur XII, de provoquer une migration préliminaire de la double liaison conduisant à XIII. Seule l'action de l'ozone, qui n'est généralement pas un agent isomérisant, semblait devoir être concluante et c'est par elle que nous commencerons.

1° Action de l'ozone sur la pentènedione XIII.

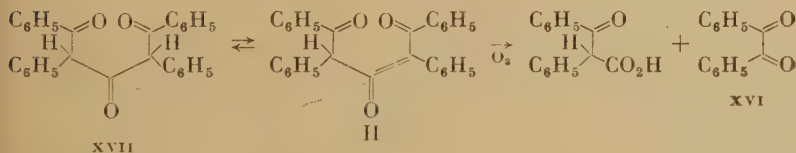
Elle conduit, à côté de résines, à du benzile, XVI, avec un rendement de 0,70 molécule de benzile par molécule de produit ozonisé. Dans l'hypothèse qu'il s'agit de la méthyltétraphénylpentène-

dione, xiii, le rendement en benzile devrait être théoriquement de 1 molécule. L'accord paraît donc assez satisfaisant, sans que l'on ait trop à s'étonner de ne pas isoler, à côté du benzile, l'acétyldéoxybenzoïne, xv, corps très facilement énolisable ⁽¹⁰⁾ et que l'ozone doit dégrader :



Dans l'autre hypothèse, celle du didésyléthylène, xii, l'ozonolyse devrait conduire à côté de formaldéhyde, à la tricétone, xvii. Or la formation de formaldéhyde n'a pas pu être mise en évidence, ce qui infirme cette deuxième hypothèse.

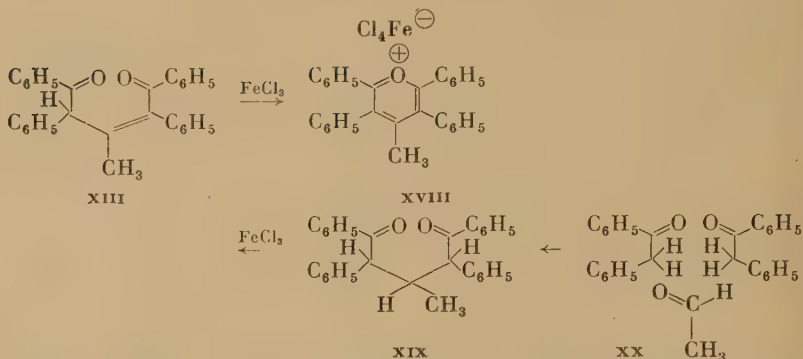
On peut toutefois objecter que l'absence de formaldéhyde n'a évidemment qu'un caractère négatif et que la tricétone, xvii, formée dans l'ozonolyse de xii, peut elle-même réagir à l'ozone sous sa forme énolique pour donner du benzile toujours avec un rendement de 1 molécule de benzile par molécule de corps ozonisé :



2° Action du chlorure ferrique sur la pentènedione XIII.

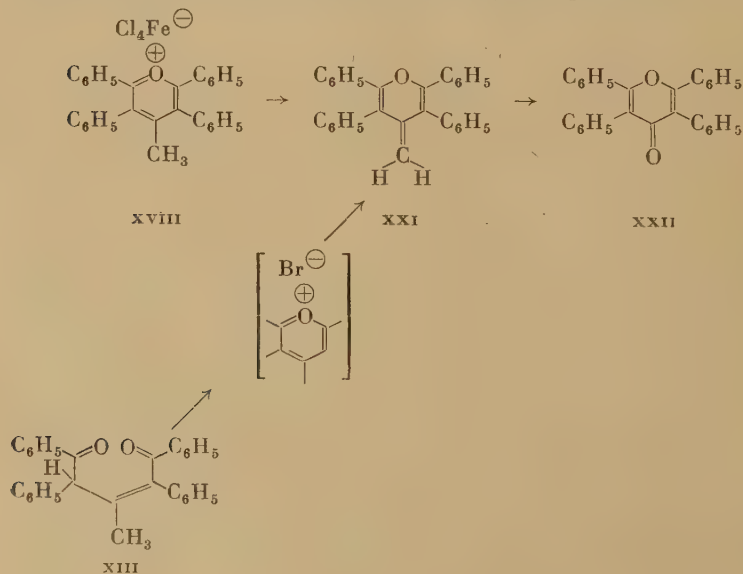
Par action du chlorure ferrique la pentènedione, xiii, conduit, comme on pouvait s'y attendre, d'après les résultats exposés au précédent chapitre, au chloroferrate de méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium, xviii.

⁽¹⁰⁾ H. O. HOUSE et D. J. REIF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6525.



La structure de ce sel de pyrylium a été confirmée par une synthèse comparable à celle du chloroferrate de tétraphénylpyrylium, 1. Le premier stade consiste en la condensation de la désoxybenzoïne, xx, et de l'acétaldéhyde dans la potasse méthylique. La pentanedione résultante, xix, est ensuite traitée par le chlorure ferrique qui agit comme déshydrogénant et déshydratant pour aboutir finalement au chloroferrate, xviii.

Par hydrolyse du chloroferrate, xviii, on pouvait espérer retrouver la pentanedione, xiii, dont la structure aurait alors été démontrée. En fait, tous les essais de solvolysse du chloroferrate, xviii (solvants alcooliques ou aqueux en présence de bases faibles ou fortes) provoquent l'élimination de l'anion $\text{Cl}_4\text{Fe}^\ominus$ et d'un proton du groupe méthyle pour conduire au méthylènetétraphénylpyranne, xxi :



Le méthylènetétraphénylpyranne, **xxi**, est un corps pratiquement incolore dont les solutions sont sensibles à l'air et à la lumière. Il réagit facilement à froid avec le chlorure ferrique en solution acétique pour redonner le chloroferrate de pyrylium, **xviii**.

Ayant peu d'exemples ⁽¹¹⁾ de réactions conduisant à des méthylène-pyrannes, nous avons cherché à confirmer la structure du produit, **xxi**, en le transformant en la tétraphényl- γ pyrone, **xxii**, récemment décrite par Yates et Weisbach ⁽¹²⁾. Cette transformation se fait avec un mauvais rendement (30 p. 100) par action de l'ozone, sans doute parce que la pyrone qui se forme est elle-même dégradée, mais le rendement dépasse 90 p. 100 quand on opère l'oxydation du méthylène exocyclique par le permanganate dans l'acétone. Les constantes physiques du produit obtenu dans cette oxydation (spectres d'absorption dans l'U. V. et l'I. R., point de fusion) concordent avec celles de la tétraphénylpyrone décrite par Yates et Weisbach.

Le méthylène-pyranne, **xxi**, est obtenu directement à partir de la méthyltétraphénylpentènedione, **xiii**, par dissolution de celle-ci dans l'acide acétique contenant un peu d'acide bromhydrique, puis neutralisation et extraction. On peut supposer que ce passage de la pentènedione au méthylène-pyranne se fait par l'intermédiaire du bromure de pyrylium, que nous n'avons pas cherché à mettre en évidence et qui subit la même réaction d'élimination que le chloroferrate, **xviii**.

3° Action des alcalis sur la pentènedione **XIII**.

Une autre réaction de la pentènedione, **xiii**, est à mentionner. Cette dicétone se dissout dans la potasse méthylique avec une coloration rouge. Mais après quelques instants, un précipité cristallin se dépose tandis que diminue la coloration de la solution. Le produit incolore ainsi obtenu possède la même composition centésimale que la pentènedione de départ. Son spectre d'absorption U. V. est presque superposable à celui de la pentènedione **xiii**. Dans le spectre d'absorption I. R. relevé avec un spectrographe très dispersif on note deux bandes dans la région des carbonyles, l'une vers 1660 l'autre vers 1672 cm^{-1} et deux bandes dans la région des méthyles, l'une à 1450 cm^{-1} , l'autre à 1380 cm^{-1} . Comme, par ailleurs, il n'apparaît pas de bandes dans la région des OH, on peut penser que le produit examiné est un isomère éthylénique de la pentènedione, **xiii**, ce que confirme le spectre de R. M. N. Il présente les mêmes propriétés que la pentènedione, **xiii** : il réagit assez lentement à chaud avec le chlorure ferrique pour conduire au chloro-

⁽¹¹⁾ K. DIMROTH, *Angew. Chem.*, 1960, **72**, 335.

⁽¹²⁾ P. YATES et J. A. WEISBACH, *Chem. and Ind.*, 1957, 1482.

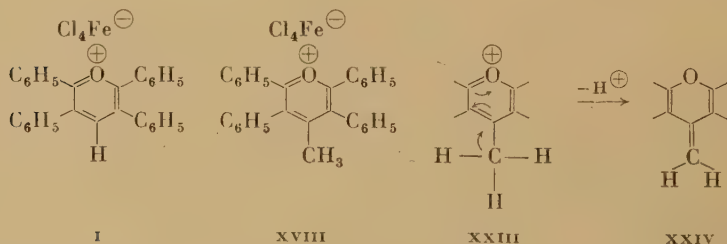
ferrate de méthyltétraphénylpyrylium, XVIII ; il réagit aussi avec l'acide acétique contenant de l'acide bromhydrique, mais plus lentement que la pentènedione, XIII, pour donner le méthylènetétraphénylpyranne, XXI.

4° Discussion des résultats.

Nous proposons la structure d'une pentènedione, XIII, pour le produit résultant de l'ouverture oxydante du méthylène tétraphénylcyclopentanediol, XI. La formule XIII rend compte des propriétés observées et notamment de l'action de l'ozone. Enfin, elle seule s'accorde bien avec les résultats des mesures physiques : spectre infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

Il reste un point à souligner : avec le chloroferrate de tétraphénylpyrylium, I, le traitement par l'eau ou les alcools donne lieu à une solvolysse conduisant à l'ouverture du cycle pyrylium, mais le même traitement appliqué au chloroferrate de méthyltétraphénylpyrylium, XVIII, provoque une élimination intéressant uniquement l'anion $\text{Cl}_4\text{Fe}^\ominus$ et un des protons du groupe méthyle.

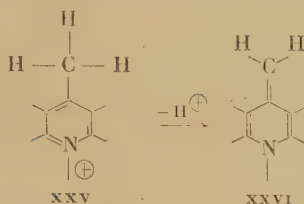
Que la réaction d'élimination prenne le pas, dans le deuxième cas, sur la réaction de substitution implique un caractère acide très prononcé des protons du méthyle, XXIII $\rightarrow$ XXIV, ce que l'on peut



expliquer par l'aptitude du cycle pyrylium à jouer le rôle d'accepteur d'électrons. Dilthey avait déjà remarqué la réactivité des méthyles substituants en α et γ les cycles pyrylium ⁽¹³⁾. Et on retrouve la même propriété chez les sels des α - et γ -méthylpyrydium, XXV, avec passage aux méthylènedihydropyridines correspondantes, XXVI ⁽¹¹⁾ ⁽¹⁴⁾ :

⁽¹³⁾ W. DILTHEY et J. FISCHER, *Ber.*, 1924, **57**, 1653.

⁽¹⁴⁾ E. H. ROBB, *Chemistry of carbon compounds*, vol. IV, p. 528, Elsevier, Amsterdam, 1957.



Partie expérimentale.

Méthyl-3 tétraphényl-1,2,4,5 pentènedione-1,5, XIII, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (⁹).

— A une solution de 20 mg de méthylène-1 tétraphényl-2,3,4,5 cyclopentanediol-3,4, XI, dans 2 à 3 cm³ de benzène anhydre, on ajoute 25 mg de tétracétate de plomb et 40 mg de CO_3K_2 anhydre, puis on agite pendant une heure. La liqueur benzénique est alors décantée. Après évaporation sous vide à température ambiante, le résidu est lavé avec un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Rdt : 17 mg (85 p. 100). Bâtonnets F_{inst} : 128°-129° ; légèrement solubles dans les solvants usuels ; purifié par dissolution dans l'éther puis évaporation à température ordinaire et lavage.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,13 ; H, 5,81. — Tr. : C, 86,29 ; H, 5,68 ; H mobile, 0,0.

Spectre U. V. (alcool) : λ_{max} Å log ϵ_{max} (log ϵ_{max}) : 2 475 (4,5), 3 350 (2,8).

Spectre I. R. (CCl_4) : bandes à 1 378 cm⁻¹, 1 449 cm⁻¹, 1 456 cm⁻¹, 1 675 cm⁻¹, 1 686 cm⁻¹.

ACTION DES ACIDES. — On dissout 0,1 g de la pentènedione, XIII, dans 1 cm³ d'acide acétique contenant 8 p. 100 en poids de BrH. La solution devient jaune-vert. On porte quelques minutes à 100°. On neutralise, puis extrait à l'éther. On obtient 0,08 g (80 p. 100) de méthyltétraphénylpyranne, XXI.

ACTION DE Cl_3Fe . — On dissout 0,1 g de la pentènedione, XIII, dans 1 cm³ d'acide acétique. On porte à 100° et on ajoute 0,1 g de Cl_3Fe par petites portions. On observe la formation d'un précipité jaune-vert. On essore et on lave à l'acide acétique. On obtient 0,12 g (80 p. 100) de chloroferrate de méthyltétraphénylpyrylium, XVIII.

ACTION DES ALCALIS. — On dissout 0,1 g de la pentènedione, XIII, dans 0,5 cm³ d'une solution à 10 p. 100 de potasse dans le méthanol. La coloration rouge-violet intense qui apparaît, s'atténue progressivement en quelques heures, tandis que se déposent des cristaux incolores, F_{inst} : 160°. Ce nouveau corps est moins soluble que la

pentanedione initiale et donne avec la potasse méthanolique une coloration moins prononcée. Rdt : 0,09 g (90 p. 100).

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{24}O_2$ p. 100 : C, 86,13 ; H, 5,81. — *Tr.* : C, 86,23 ; H, 5,69 ; H mobile, 0,0.

Spectre U. V. (alcool) : $\lambda_{\max}$ Å (log $\epsilon_{\max}$) : 2 475 (4,5), 3 250 (2,8).

Spectre I. R. (CCl_4) : bandes à 1 379 cm^{-1} , 1 451 cm^{-1} , 1 634 cm^{-1} , 1 675 cm^{-1} .

— 0,1 g du corps, F_{inst} : 160°, est dissous dans 1 cm^3 d'acide acétique maintenu vers 100°. On ajoute 0,1 g de Cl_3Fe et on observe la formation d'un précipité jaune-vert de chloroferrate de méthyl-tétraphénylpyrylium, XVIII. Rdt : 0,11 g, 75 p. 100.

— 0,1 g du corps, F_{inst} : 160°, est dissous dans 1 cm^3 d'acide acétique contenant 8 p. 100 en poids de BrH. On porte quelques minutes à 100°. La solution se colore en jaune-vert. On neutralise puis extrait à l'éther. On obtient 0,08 g (80 p. 100) de méthylène tétraphénylpyranne, XXI.

ACTION DE L'OZONE. — On fait barboter un courant d'oxygène ozonisé dans une solution de 0,2 g de la méthyltétraphénylpentanedione, XIII, dans 20 cm^3 d'acétate d'éthyle refroidi à 0°. Les gaz ayant traversé le mélange à ozoniser barbotent dans deux flacons laveurs contenant une solution alcoolique de dimédone.

Quand la réaction est terminée on lave à l'eau une ou deux fois la solution d'acétate d'éthyle et on joint les fractions aqueuses aux solutions de dimédone. Aucune précipitation n'a été observée dans ces liqueurs même par concentration poussée.

On évapore l'acétate d'éthyle et on reprend par l'éther. On obtient — à côté de résines — 0,07 g de benzile. Une chromatographie sur alumine des résines n'a conduit à aucun produit cristallisé. Le benzile a été caractérisé par la comparaison de son spectre I. R. avec un échantillon authentique, et par sa transformation en diphénylquinoxaline par action de l'o-phénylènediamine :

On traite 0,09 g de benzile par 0,05 g d'o-phénylènediamine dans 1 cm^3 d'acide acétique. On abandonne 24 heures et on lave le précipité abondant à l'éther-éther de pétrole. Rdt : 112 mg (94 p. 100), F_{inst} : 124°-126°. Traité dans les mêmes conditions, 0,03 g du produit récupéré dans l'ozonolyse a conduit à 0,033 g de diphénylquinoxaline F_{inst} : 124°-126° identique au produit précédent.

Méthyl-3 tétraphényl-1,2,4,5 pentanedione-1,5, XIX, $C_{30}H_{26}O_2$. — On introduit dans un tube 1 g de désoxybenzoïne, XX, 3 cm^3 de méthanol, 0,14 cm^3 d'acétaldéhyde fraîchement distillé et 2,8 cm^3 d'une solution de potasse dans le méthanol (10 g de potasse dans

100 cm³ de méthanol). La solution devient jaune-orangé. On scelle le tube et on l'agite pendant une semaine. La solution orangée se décolore lentement tandis qu'apparaît un précipité cristallin. Le corps incolore obtenu est lavé plusieurs fois au méthanol. F_{inst} : 148°. Rdt : 0,47 g, 44 p. 100.

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{23}O_2$ p. 100 : C, 86,09 ; H, 6,26. — Tr. : C, 86,21 ; H, 6,15.

Spectre U. V. : λ_{max} 2 475 ; $\log \epsilon_{\text{max}}$: 4,5.

Spectre I. R. — bande large vers 1 680 cm⁻¹, bandes à 1 600 cm⁻¹ et 1 580 cm⁻¹.

Tétrachloroferrate de méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium, XVIII, $C_{30}H_{23}OCl_4Fe$. — On dissout 0,3 g de méthyltétraphénylpentanedione, XIX, dans 3 cm³ d'acide acétique. On porte à 100° et on ajoute en 10 minutes, par petites fractions, 0,3 g de Cl_3Fe . On observe la formation d'un précipité jaune-vert qui devient abondant par refroidissement. On lave deux ou trois fois avec un peu d'acide acétique. Rdt : 0,32 g, 75 p. 100, F_{inst} : 224° (acide acétique).

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{23}OCl_4Fe$ p. 100 : C, 60,33 ; H, 3,88 ; Cl, 23,75 ; Fe, 9,35. — Tr. : C, 60,04 ; H, 4,06 ; Cl, 23,57 ; Fe, 9,35.

Le chloroferrate de méthyltétraphénylpyrylium est obtenu avec un bon rendement (80 p. 100) en traitant la méthyltétraphénylpentenedione, XIII, ou le méthylène-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyranne, XXI, par le chlorure ferrique suivant la technique indiquée plus haut.

Méthylène-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyranne, XXI, $C_{30}H_{22}O$. — On dissout 0,3 g du chloroferrate de méthyltétraphénylpyrylium, XVIII, dans le minimum de tétrahydrofurane. On ajoute 20 cm³ d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate. On extrait à l'éther. On lave la solution étherée et on évapore. On obtient un produit pratiquement incolore, F_{inst} : 228°-230°. Rdt : 0,2 g, 80 p. 100. Ses solutions dans le benzène, l'éther sont peu stables et s'altèrent très rapidement à l'air et à la lumière.

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{22}O$ p. 100 : C, 90,42 ; H, 5,59. — Tr. : C, 90,32 ; H, 5,9.

On obtient le même méthylènepyranne, XXI, en traitant la méthyltétraphénylpentenedione, XIII, par l'acide acétique contenant un peu d'acide bromhydrique. Rdt : 80 p. 100.

ACTION DE Cl_3Fe . — On dissout 0,1 g de méthylnetétraphénylpyranne, XXI, dans 0,5 cm³ d'acide acétique et on ajoute par petites

fractions 0,1 g de chlorure ferrique. On observe la formation d'un précipité jaune-vert de chloroferrate, XVIII, identifié par l'épreuve du point de fusion en mélange. Rdt : 0,11 g, 75 p. 100.

Spectre U. V. (éthanol) : $\lambda_{\max}$ Å (log $\epsilon_{\max}$) ; 2 450 (4,99) ; 3 050 (4,10).

Spectre I. R. (nujol) : bandes à 1 650 cm^{-1} ; 1 110 cm^{-1} .

Tétraphényl-2,3,5,6 pyrone-4, XXII, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ⁽¹²⁾. — On porte 20 minutes au reflux, 0,1 g de méthylènepyranne, XXI, dans l'acétone en présence de permanganate. On filtre le précipité brun de MnO_2 et on évapore la solution. Le résidu est repris par l'éther et on obtient 0,09 g de tétraphénylpyrone, XXII, identifiée avec le produit décrit ⁽¹²⁾ par ses constantes physiques : F_{inst} : 288° ; spectre U. V. : $\lambda_{\max}$: 2 700 Å, log ϵ : 4,3 ; spectre infrarouge : bandes à 6,14 μ , 6,20 μ , 6,26 μ , 6,34 μ .

La tétraphénylpyrone, XXII, est obtenue aussi dans l'ozonolyse du méthylènepyranne, XXI : on fait barboter un courant d'oxygène ozonisé dans une solution de 0,1 g de méthylènepyranne, XXI, dans 10 cm^3 d'acétate d'éthyle refroidi à 0°. La réaction est arrêtée quand est passée une quantité d'ozone correspondant à 20 fois la quantité théorique. On évapore l'acétate d'éthyle. On reprend par l'éther ordinaire la résine obtenue et on obtient 0,03 g (Rdt : 30 p. 100) de tétraphénylpyrone F_{inst} : 288°. La formation de formaldéhyde n'a pas pu être mise en évidence dans cette réaction.

(Laboratoire de Chimie Organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris, 5^e).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Complexes de transfert de charge :
aspect expérimental.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 novembre 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE.

